

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/015580

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

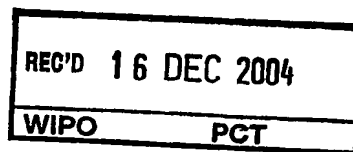
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 6 4 1 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 6 4 1 7 5 ]

出 願 人                      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

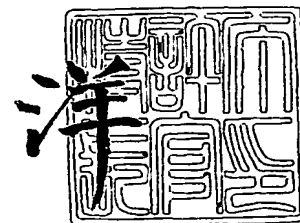


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月    2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 0 9 8 2 8

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031261  
【提出日】 平成15年10月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 59/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 小松 純夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 佐々木 幸義  
【特許出願人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 228095  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

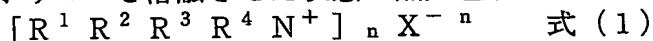
(A) 窒素気流下、230℃、30分間で加熱した時、加熱時間10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度が、0.5～15ppm/minであるポリアセタール樹脂100質量部に対して、(B) ヒドラジド化合物を0.01～5質量部配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 2】

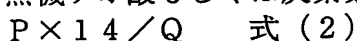
ポリアセタール樹脂 (A) が下記に示すポリアセタールコポリマーの有する不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 〔不安定な末端部の分解除去処理〕

下記一般式 (1) で表わされる少なくとも一種の第 4 級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第 4 級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式 (2) で表わされる第 4 級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して 0.05～50 質量 ppm 存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上 260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立して、炭素数 1～30 の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数 6～20 のアリール基；炭素数 1～30 の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも 1 個の炭素数 6～20 のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数 6～20 のアリール基が少なくとも 1 個の炭素数 1～30 の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 $n$  は 1～3 の整数を表わす。 $X$  は水酸基、または炭素数 1～20 のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数 1～20 の有機チオ酸の酸残基を表わす。)



(式中、 $P$  は第 4 級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマー及び第 4 級アンモニウム化合物の合計質量に対する量 (ppm) を表わし、14 は窒素の原子量であり、 $Q$  は第 4 級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

## 【請求項 3】

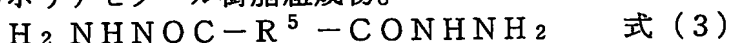
ポリアセタール樹脂 (A) の融点が 155～171℃であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 4】

ポリアセタール樹脂 (A) の残存フッ素濃度が 13 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 5】

ヒドラジド化合物 (B) が下記一般式 (3) で表される請求項 1～4 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。



(式中  $R^5$  は炭素数 2～20 の炭化水素)

## 【請求項 6】

ヒドラジド化合物 (B) の融点が 160～250℃の範囲であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 7】

ヒドラジド化合物 (B) がセバチン酸ジヒドラジドであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物 100 質量部に対し、(C) 酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも 1 種を 0.1～10 質量部と (D) 補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも 1 種を 0～60 質量部と (E) 顔料 0～5 質量部を含有してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 9】

240℃で成形した成形品から放出されるホルムアルデヒドの量が、VDA 275 法に従って測定した時に 5 mg/kg 以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 10】

200℃で成形した成形品から放出されるホルムアルデヒドの量が、VDA 275 法に従って測定した時に 3 mg/kg 以下であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物を成形して得られる成形品が、自動車用の部品、またはオフィスオートメーション機器、音楽、映像または情報機器、通信機器、電気機器、電子機器、玩具、スポーツ用品、家具、住宅設備機器からある群から選ばれる少なくとも一種の成形品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ホルムアルデヒド放出が低減されたポリアセタール樹脂組成物及びその成形品。

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒドの放出を著しく低減し、また成形温度依存性の影響を非常に少ないポリアセタール樹脂組成物及びその成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリアセタール樹脂は機械的強度、耐薬品性及び摺動性のバランスに優れ、且つその加工性が容易であることから、代表的エンジニアリングプラスチックとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広範囲に亘って用いられている。しかしながらポリアセタール樹脂は成形する際、成形機内で高温にさらされるとポリマーの熱分解を起こし、刺激臭のあるホルムアルデヒドが発生して成形品内に蓄積して徐々に放出する問題がある。この問題を解決する為にさまざまな方法が提案されている。

## 【0003】

ポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド放出を低減させることを目的としては、ベンゾグアナミンの添加（例えば、特許文献1参照）、ペレット表面に多価アルコール化合物の脂肪酸部分エステルを付着させる方法（例えば、特許文献2参照）、モノN置換尿素の添加（例えば、特許文献3参照）、Pkaが3.6以上のカルボキシル基含有化合物の添加（例えば、特許文献4参照）、ヒドラジド化合物の添加（例えば、特許文献5参照）、ヒンダンドイミン又はイミダゾールの添加（例えば、特許文献6参照）が記載されているがいずれの方法もポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド放出の低減が十分に改良されていないのが現状である。

## 【0004】

【特許文献1】特開昭62-190248号公報

【特許文献2】特開平6-107900号公報

【特許文献3】特開平11-335519号公報

【特許文献4】特開2000-239484号公報

【特許文献5】特開平4-345648号公報

【特許文献6】特許3310467号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の課題は熱安定性に優れ、ポリアセタール樹脂成形品から放出されるホルムアルデヒドを著しく低減し、また成形温度依存性の影響が非常に少ないポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、(A)窒素気流下、230℃、30分間で加熱した時の10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度が0.5~15ppm/minであるポリアセタール樹脂と(B)ヒドラジド化合物を混合することにより、ポリアセタール樹脂組成物の成形品から放出されるホルムアルデヒドを著しく低減できることを見出し、本発明をなすに至った。

## 【0007】

すなわち本発明は下記のとおりである。

(1) (A)窒素気流下、230℃、30分間で加熱した時、加熱時間10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度が、0.5~15ppm/minであるポリアセター

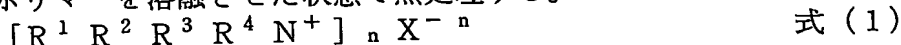
ル樹脂100質量部に対して、(B)ヒドラジド化合物を0.01~5質量部配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

(2) ポリアセタール樹脂(A)が下記に示すポリアセタールコポリマーの有する不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものであることを特徴とする前記(1)記載のポリアセタール樹脂組成物。

#### 【0008】

〔不安定な末端部の分解除去処理〕

下記一般式(1)で表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式(2)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05~50質量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。



#### 【0009】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、各々独立して、炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6~20のアリール基；炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 $n$ は1~3の整数を表わす。 $X$ は水酸基、または炭素数1~20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

#### 【0010】



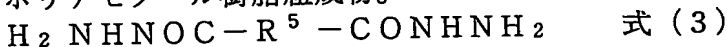
(式中、 $P$ は第4級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマー及び第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、 $Q$ は第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

#### 【0011】

(3) ポリアセタール樹脂(A)の融点が155~171℃であることを特徴とする前記(1)~(2)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(4) ポリアセタール樹脂(A)の残存フッ素濃度が13ppm以下であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(5) ヒドラジド化合物(B)が下記一般式(3)で表される前記(1)~(4)記載のポリアセタール樹脂組成物。



(式中 $R^5$ は炭素数2~20の炭化水素)

#### 【0012】

(6) ヒドラジド化合物の融点が160~250℃の範囲であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(7) ヒドラジド化合物(B)がセバチン酸ジヒドラジドであることを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(8) 前記(1)~(7)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物100質量部に対し、(C)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1~10質量部と(D)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種を0~60質量部と(E)顔料0~5質量部を含有してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

## 【0013】

(9) 240℃で成形した成形品から放出されるホルムアルデヒドの量が、VDA 275法に従って測定した時に5mg/kg以下であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(10) 200℃で成形した成形品から放出されるホルムアルデヒドの量が、VDA 275法に従って測定した時に3mg/kg以下であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

(11) 前記(1)～(10)のいずれか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物を成形して得られる成形品が、自動車用の部品、またはオフィスオートメーション機器、音楽、映像または情報機器、通信機器、電気機器、電子機器、玩具、スポーツ用品、家具、住宅設備機器からある群から選ばれる少なくとも一種の成形品。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂成形品から放出されるホルムアルデヒドを著しく低減し、また成形温度依存性によるホルムアルデヒド放出差が非常に少ないことを有している。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリアセタール樹脂(A)としては、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合して得られる実質上オキシメチレン単位のみから成るポリアセタールホモポリマーや、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,3-ジオキソランや1,4-ブタンジオールホルマールなどのグリコールやジグリコールの環状ホルマール等の環状エーテル、環状ホルマールとを共重合させて得られたポリアセタールコポリマーを代表例としてあげることができる。

## 【0016】

また、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる分岐を有するポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる架橋構造を有するポリアセタールコポリマーも用いることができる。

さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるブロック成分を有するポリアセタールホモポリマーや、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポリブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテルや環状ホルマールとを共重合させて得られるブロック成分を有するポリアセタールコポリマーも用いることができる。

## 【0017】

以上のように、本発明においては、ポリアセタールホモポリマー、コポリマーいずれも用いることが可能である。好ましいのはポリアセタールコポリマーである。

1,3-ジオキソラン等のコモノマーは、一般的にはトリオキサン1molに対して0.1～60mol%、好ましくは0.1～20mol%、更に好ましくは0.15～10mol%用いられる。本発明において特に好適な、融点が155℃～171℃、より好ましくは162℃～171℃であるポリアセタールコポリマーは、トリオキサンに対して1.3～5mol%程度のコモノマーを用いることにより得ることができる。

## 【0018】

ポリアセタールコポリマーの重合における重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例え

ば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテルを好適例として挙げる事ができる。

#### 【0019】

本発明において好適な、残存フッ素濃度が13ppm以下、好ましくは8ppm以下のポリアセタールコポリマーを製造するには、重合時の重合触媒濃度をある程度一定濃度以下にする一定濃度以下にする方法が効果的である。具体的には、重合触媒濃度をトリオキサン1モルに対し $3.0 \times 10^{-5}$ mol以下にする事が好ましい。特に残存フッ素濃度が8ppm以下のポリアセタールコポリマーを得るにはトリオキサン1モルに対し $1.5 \times 10^{-5}$ mol以下にする事が好ましい。

また重合時の重合触媒濃度が高く、ポリアセタールコポリマー中に残存するフッ素濃度が13ppm以上の場合、溶媒を用いて洗浄除去する事により、ポリアセタールコポリマー中の残存フッ素濃度を13ppm以下にする事が出来る。具体的には、重合直後に重合触媒を失活した後のポリアセタールコポリマーあるいは重合触媒を失活したポリアセタールコポリマーに含まれる不安定末端部分を分解して安定末端とする、いわゆる末端安定化処理を経た後のポリアセタールコポリマー等を温水、水蒸気、水と有機溶媒との混合溶媒等により高温で洗浄する方法が挙げられる。

#### 【0020】

例えば、末端安定化後のポリアセタールコポリマーを15%のメタノールを含む水溶液中で80℃～150℃の温度で10分～数時間処理する事により、ポリアセタールコポリマー中の残存フッ素濃度を13ppm以下にする事が出来る。この洗浄処理条件は洗浄処理前の重合体中の残存フッ素濃度により決定される。

重合方法としては、一般には塊状重合で行われ、バッチ式、連続式いずれも可能である。用いられる重合装置としては、コニーダー、2軸スクリュウ式連続押出混練機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押出混練機が使用され、熔融状態のモノマーが重合機に供給され、重合の進行とともに固体塊状のポリアセタールコポリマーが得られる。

#### 【0021】

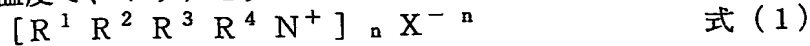
以上の重合で得られたポリアセタールコポリマーには、熱的に不安定な末端部〔 $-(OCH_2)_n-OH$ 基〕が存在するため、そのままでは実用に供することはできない。そこで、不安定な末端部の分解除去処理を実施することが必要であるが、本発明において重要なポイントは窒素気流下において230℃、30分加熱した時、10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度が0.5～15ppm/min、好ましくは1～10ppm/minであるポリアセタール樹脂を用いることである。ホルムアルデヒド発生量が0.5ppm/min以下では、ヒドラジド化合物を配合した時に成形品表面にヒドラジド化合物のブリードが発生し易くなり好ましくない。また15ppm/min以上では本発明のホルムアルデヒド放出を著しく低減させたポリアセタール樹脂成形体を得ることができない。

#### 【0022】

本発明においては、ポリアセタール樹脂(A)の窒素気流下において、230℃、30分加熱した時の10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度を1～15ppm/minにするには、次に示す特定の不安定末端部の分解除去処理を行なうことが必須である。特定の不安定末端部の分解除去処理とは、下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種の第4級アンモニウム化合物の存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260



℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理するものである。



#### 【0023】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 $n$ は1～3の整数を表わす。 $X$ は水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

#### 【0024】

本発明に用いる第4級アンモニウム化合物は、上記一般式(1)で表わされるものであれば特に制限はないが、一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ が、各々独立して、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基であることが好ましく、この内更に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレン-ビス(トリメチルアンモニウム)

#### 【0025】

また、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリプロピル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリ- $n$ -ブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、

また、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ- $n$ -ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクダデシルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシエチル)アンモニウム等の、水酸化物；塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩；硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリリン酸などのオキソ酸塩；チオ硫酸などのチオ酸塩；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。

#### 【0026】

中でも、水酸化物( $OH^-$ )、硫酸( $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )、炭酸( $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ )、ホウ酸( $B(OH)_4^-$ )、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記第4級アンモニウム化合物に加えて、公知の不安定末端部の分解促進剤であるアンモニアやトリエチルアミン等のアミン類等を併用しても何ら差し支えない。

用いる第4級アンモニウム化合物の量は、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する下記式(2)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05～50質量ppm、好ましくは1～30質量ppmである。

## 【0027】

 $P \times 14 / Q$ 

式(2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマーに対する濃度(質量ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

## 【0028】

第4級アンモニウム化合物の添加量が0.05質量ppm未満であると不安定末端部の分解除去速度が低下し、50質量ppmを超えると不安定末端部分解除去後のポリアセタールコポリマーの色調が悪化する。

本発明の不安定末端部の分解除去処理は、融点以上260℃以下の温度でポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理することにより達成される。用いる装置には特に制限はないが、押出機、ニーダー等を用いて熱処理することが好適である。また、分解で発生したホルムアルデヒドは減圧下で除去される。第4級アンモニウム化合物の添加方法には特に制約はなく、重合触媒を失活する工程にて水溶液として加える方法、重合で生成したポリアセタールコポリマーパウダーに吹きかける方法などがある。いずれの添加方法を用いても、ポリアセタールコポリマーを熱処理する工程で添加されて居れば良く、押出機の中に注入したり、押出機等を用いてフィラーやピグメントの配合を行なう品種であれば、樹脂ペレットに該化合物を添着し、その後の配合工程で不安定末端除去操作を実施してもよい。

## 【0029】

不安定末端除去操作は、重合で得られたポリアセタールコポリマー中の重合触媒の失活させた後に行なうことも可能であるし、また重合触媒を失活させずに行なうことも可能である。重合触媒の失活操作としては、アミン類等の塩基性の水溶液中で重合触媒を中和失活する方法を代表例として挙げることができる。また、重合触媒の失活を行わずに、融点以下の温度で不活性ガス雰囲気下にて加熱し、重合触媒を揮発低減した後、本不安定末端除去操作を行なうことも有効な方法である。

以上の特定の不安定末端部分解除去処理により、不安定末端部が殆ど存在しない非常に熱安定性に優れたポリアセタールコポリマーを得ることができる。

## 【0030】

次に本発明のヒドラジド化合物(B)について説明する。

本発明で用いられるヒドラジド化合物は前記一般式(3)で表されるジカルボン酸ジヒドラジドが好ましく、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。

これらのジカルボン酸ジヒドラジドのなかで好ましいのはセバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドであり、更に好ましいのはセバチン酸ジヒドラジドである。ヒドラジド化合物の添加量としてはポリアセタール樹脂100質量部に対して0.01~5質量部である。好ましいのは0.03~3質量部であり、特に好ましいのは0.05~1質量部である。またヒドラジド化合物の融点は160~250℃であり、好ましいのは170~230℃、更に好ましいのは175~225℃である。

## 【0031】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、用途に応じて適当な添加剤を配合することにより、熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

好適な具体的としては、ポリアセタール樹脂100質量部に対し、(C)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1~10質量部と(D)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種を0~60質量部と(E)顔料0~5質量部を含有してなるポリアセタール樹脂組成物を挙げることができる。

## 【0032】

酸化防止剤としてはヒンダートフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えば  $n$ -オクタデシル-3-(3', 5'-ジ- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 $n$ -オクタデシル-3-(3'-メチル-5'- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 $n$ -テトラデシル-3-(3', 5'-ジ- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールビス-[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオールビス-[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコールビス-[3-(3- $t$ -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-{3-(3- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]が挙げられる。

#### 【0033】

また、2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、 $N, N'$ -ビス-3-(3', 5'-ジ- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、 $N, N'$ -テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、 $N, N'$ -ビス-[3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、 $N$ -サリチロイル- $N'$ -サリチリデンヒドラジン、3-( $N$ -サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、 $N, N'$ -ビス[2-{3-(3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-エチル]オキシアミド等が挙げられる。

#### 【0034】

好ましくは、トリエチレングリコールビス-[3-(3- $t$ -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ- $t$ -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物の例としては、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等のポリアミド樹脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等を挙げることができる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ- $\beta$ -アラニン共重合体を挙げることができる。

#### 【0035】

これらのホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む重合体は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせても良い。また、アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物の例としては、2, 4-ジアミノ- $sym$ -トリアジン、2, 4, 6-トリアミノ- $sym$ -トリアジン、 $N$ -ブチルメラミン、 $N$ -フェニルメラミン、 $N, N$ -ジフェニルメラミン、 $N, N$ -ジアリルメラミン、 $N, N', N''$ -トリフェニルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル- $sym$ -トリアジン)、アセトグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-メチル- $sym$ -トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-ブチル- $sym$ -トリアジンなどが挙げられる。

#### 【0036】

また、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ- $sym$ -トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ- $sym$ -トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル- $sym$ -トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ- $sym$ -トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト- $sym$ -トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ- $sym$ -トリアジン等である。

さらに、2-オキシ-4, 6-ジアミノ- $sym$ -トリアジン、 $N, N, N', N''$ -

テトラシアノエチルベンゾブアナミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメリン、アセトグアナミン等である。

#### 【0037】

これらのトリアジン誘導体は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

ギ酸捕捉剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、例えばメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等を挙げることができる。他のギ酸捕捉剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩又はアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩である。

#### 【0038】

カルボン酸としては、10~36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸等が挙げられる。

また、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシー-8-オクタデカン酸、d1-エリスロー-9・10-ジヒドロキシオクタデカン酸等が挙げられる。

#### 【0039】

具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸-パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸-ステアリン酸)カルシウムが挙げられ、中でも好ましくは、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。

本発明においては、2種以上のギ酸捕捉剤を同時に添加してもよく、何等制限するものではない。本発明で言う耐候(光)安定剤は、ベンゾトリアゾール系及び蓚酸アニリド系紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤の中から選ばれる1種若しくは2種以上が好ましい。

#### 【0040】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシー-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー-3', 5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

また、2-(2'-ヒドロキシー-3', 5'-ジ-tert-アミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー-3', 5'-ジ-isoアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

#### 【0041】

蓚酸アニリド系紫外線吸収剤の例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

#### 【0042】

ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

#### 【0043】

また、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールオキシ)-エタン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールオキシ)-p-キシレン等が挙げられる。

#### 【0044】

さらに、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルトリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)ブチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと $\beta$ 、 $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\beta'$ 、-テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物などが挙げられる。

#### 【0045】

上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。中でも好ましい耐候剤は、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス( $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと $\beta$ 、 $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\beta'$ 、-テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物である。

#### 【0046】

離型剤としては、アルコール、脂肪酸及びそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンが好ましく使用される。補強剤としては、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維が挙げられる。また、導電材としては、導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維

が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂が挙げられる。また、これらの変性物も含まれる。

#### 【0047】

熱可塑性エラストマーの代表例としては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが挙げられる。本発明で用いられる顔料は0～5質量部の範囲で使用される。5質量部を超えると熱安定性が低下し好ましくない。顔料としては、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、コバルトブルー等を言う。有機顔料とは縮合ウヅ系、イノン系、フロタシアニン系、モノアゾ系等の顔料である。

#### 【0048】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、一般的な成形射出圧力、射出速度条件下において成形機シリンダー温度240℃というポリアセタール樹脂にとっては過酷な成形条件下で成形した場合でも、VDA275法にしたがって測定したホルムアルデヒド放出量は5mg/kg以下の数値を示す。好ましくは3mg/kg以下である。また、成形機シリンダー温度200℃では、VDA275法にしたがって測定したホルムアルデヒド放出量は3mg/kg以下の数値を示す。好ましくは1mg/kg以下である。本発明のポリアセタール樹脂組成物は、成形温度によるホルムアルデヒド放出量の差が少なく、成形温度依存性が著しく少ない。

#### 【0049】

本発明のポリアセタール樹脂組成物の成形品は、ホルムアルデヒド放出が著しく低減されている為、様々な用途の成形品に使用することが可能である。かかる成形品は、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギア、プーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受け及び、ガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイ、側板、プリンター及び複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR (Video Tape Recorder)、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラ及び、デジタルカメラに代表されるカメラ、またはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD (Laser Disk)、MD (Mini Disk)、CD (Compact Disk) [CD-ROM (Read Only Memory)、CD-R (Recordable)、CD-RW (Rewritable)を含む]、DVD (Digital Video Disk) [DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM (Random Access Memory)、DVD-Audioを含む]、その他光ディスクドライブ、MFD、MO、ナビゲーションシステム及びモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器用部品、電気機器用部品、電子機器用部品である。

#### 【0050】

また、自動車用の部品として、ガソリントank、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリントankフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン等に代表されるシートベルト周辺部品、コンビスイッチ部品、スイッチ類及び、クリップ類の部品である。

さらにシャープペンシルのペン先及び、シャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構及び、商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスター及び、ボタン、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、階段手すり部及び、床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器及び、住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できる。

## 【実施例】

## 【0051】

以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は以下のとおりである。

## (融点の測定方法)

示差熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-2C)を用い、一旦200℃まで昇温させ融解させた試料を100℃まで冷却し、再度2.5℃/分の速度にて昇温する過程で発生する発熱スペクトルのピークの温度を融点とした。

## (残存フッ素濃度の測定方法)

ポリアセタール樹脂(ペレット)5gと1N-塩酸15gを125℃で2~3時間処理し加熱分解した後、フッ素イオン電極(HORIBA製)を用いてポリアセタール樹脂中のフッ素濃度を測定した。

## 【0052】

## (ホルムアルデヒド発生速度(ppm/min)の測定方法)

窒素気流下(50NL/hr)において、230℃、30分間加熱溶融し、ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドガスを水に吸収した後、亜硫酸ソーダ法により滴定し、加熱時間10分から30分のホルムアルデヒド発生速度を求めた。ホルムアルデヒド発生速度が小さい程、ポリアセタール樹脂に残存する不安定な末端部分が少ない。

## 【0053】

## (成形品から放出されるホルムアルデヒド量(mg/kg)の測定方法)

東芝製IS-80A射出成形機を用いて、シリンダー温度:200℃,240℃、射出圧力:(1次圧力/2次圧力=5.9MPa/4.7MPa)射出時間:15秒、冷却時間:20秒、金型温度:77℃で試験片を作成し、VDA275法(下記条件)により測定し、成形品から放出されるホルムアルデヒド量を求めた。

VDA275法:ポリエチレン容器に蒸留水50mLと、規定されたサイズの試験片(縦100mm×横40mm)を入れ密閉し、60℃で3時間加熱後、蒸留水中のホルムアルデヒドをアンモニウムイオン存在下においてアセチルアセトンと反応させ、その反応物をUV分光計にて412nmの吸収ピークを測定し、ホルムアルデヒド放出量(mg/kg)を求める。

実施例、比較例には下記成分を用いた。

## 【0054】

## (ポリアセタール樹脂a-1)

熱媒を通すことができるジャACKET付きの2軸セルフクリーニングタイプの重合機(L/D=8)を80℃に調整し、トリオキサンを4kg/hr、モノマーとして1,3-ジオキソランを128.4g/h(トリオキサン1molに対して、3.9mol%)、連鎖移動剤としてメチラールをトリオキサン1molに対して $0.7 \times 10^{-3}$ molを連続的に添加した。さらに重合触媒として三フッ化硼素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1molに対して $1.5 \times 10^{-5}$ molで連続的に添加し重合を行なった。重合機より排出されたポリアセタールコポリマーをトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行なった。

## 【0055】

失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタールコポリマー100質量部に対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化コリン蟻酸塩(トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有した水溶液1質量部を添加して、均一に混合した後120℃で乾燥した。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化コリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行い、窒素量に換算して20質量ppmとした。

## 【0056】

乾燥後のポリアセタールコポリマーをベント付き2軸スクリー式押出機に供給し、押

出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー 100 質量部に対して水を 0.5 質量部添加し、押出機設定温度 200℃、押出機における滞留時間 7 分で不安定末端部分の分解除去を行なった。不安定末端部分の分解されたポリアセタールコポリマーは、ベント真空度 20 Torr の条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、ペレタイズされた。このようにして得られたポリアセタール樹脂 (a-1) のホルムアルデヒド発生速度は 8.5 ppm/min、融点は 164.5℃、残存フッ素濃度は 7.1 ppm であった。

**【0057】**

(ポリアセタール樹脂 a-2)

ポリアセタール樹脂を重合する際、1, 3 ジオキソランの連続添加量を 42.8 g/h (トリオキサン 1 mol に対して、1.3 mol%) とした以外はポリアセタール樹脂 (a-1) の製造と同様の操作を行いポリアセタール樹脂 (a-2) を得た。このようにして得られたポリアセタール樹脂 (a-2) のホルムアルデヒド発生速度は 9.3 ppm/min、融点は 169.5℃、残存フッ素濃度は 7.3 ppm であった。

**【0058】**

(ポリアセタール樹脂 a-3)

ポリアセタール樹脂を重合する際、重合触媒として三フッ化硼素ジ n-ブチルエーテラートをトリオキサン 1 mol に対して  $5 \times 10^{-5}$  mol 連続的に添加した以外はポリアセタールコポリマー (a-1) の製造と同様の操作を行いポリアセタール樹脂 (a-3) を得た。このようにして得られたポリアセタール樹脂 (a-3) のホルムアルデヒド発生速度は 10.5 ppm/min、融点は 165.3℃、残存フッ素濃度は 12.4 ppm であった。

**【0059】**

(ポリアセタール樹脂 a-4)

失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタールコポリマーに第 4 級アンモニウム化合物を添加せずに 120℃ で乾燥し、乾燥後のポリアセタールコポリマーをベント付き 2 軸スクリュース式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー 100 質量部に対して水及び塩基性物質としてトリエチルアミンを各々 2.5 質量部及び 0.1 質量部添加した以外は、ポリアセタール樹脂 (a-1) の製造と同様の操作を行いポリアセタール樹脂 (a-4) を得た。このようにして得られたポリアセタール樹脂 (a-4) のホルムアルデヒド発生速度は 30 ppm/min、融点は 164.5℃、残存フッ素濃度は 7.5 ppm であった。

**【0060】**

(ヒドラジド化合物)

- b-1: セバチン酸ジヒドラジド (日本ヒドラジン工業株式会社製)
- b-2: ドデカ二酸ジヒドラジド (日本ヒドラジン工業株式会社製)
- b-3: イソフタル酸ジヒドラジド (日本ヒドラジン工業株式会社製)

**【0061】**

[実施例 1~6]

ポリアセタール樹脂 (a-1) 100 質量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート] 0.3 質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム 0.15 質量部、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン 6, 6 を 0.05 質量部、表 1 に示した割合で各種のヒドラジド化合物とを混合し、ベント付 2 軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

**【0062】**

[実施例 7~12]

ポリアセタール樹脂 (a-2) を使用した以外は実施例 1~6 と同様に操作してポリア



セタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

【0063】

[実施例 13]

ポリアセタール樹脂 (a-3) を使用した以外は実施例 1~6 と同様に操作してポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

【0064】

[比較例 1]

ポリアセタール樹脂 (a-1) 100 質量部に酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス- [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート] 0.3 質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム 0.15 質量部、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン 6, 6 を 0.05 質量部混合し、ベント付 2 軸押出機で熔融混練することによりポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

【0065】

[比較例 2]

ポリアセタール樹脂 (a-2) を使用した以外は比較例 1 と同様に操作してポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

【0066】

[比較例 3]

ポリアセタール樹脂 (a-4) 100 質量部に、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス- [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート] 0.3 質量部及び、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム 0.15 質量部、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体としてナイロン 6, 6 を 0.05 質量部、表 1 に示した割合でヒドラジド化合物とを混合し、ベント付 2 軸押出機で熔融混練することによりポリアセタール樹脂ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂ペレットを前述の成形条件にて試験片を成形し、放出されるホルムアルデヒド量の評価を行なった。

【0067】

【表 1】

	(A)ポリアセタール樹脂					(B)ヒドラジド化合物		ホルムアルデヒド放出量(mg/kg)	
	種類	融点(℃)	残存フッ素濃度(ppm)	ホルムアルデヒド発生速度(ppm/min)	質量部	種類	質量部	成形温度200℃	成形温度240℃
実施例 1	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-1	0.1	0.33	0.56
実施例 2	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-1	0.2	0.12	0.32
実施例 3	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-2	0.1	0.45	0.85
実施例 4	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-2	0.2	0.28	0.63
実施例 5	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-3	0.1	0.4	0.74
実施例 6	a-1	164.5	7.1	8.5	100	b-3	0.2	0.22	0.53
実施例 7	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-1	0.1	0.54	0.98
実施例 8	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-1	0.2	0.23	0.65
実施例 9	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-2	0.1	0.75	1.32
実施例 10	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-2	0.2	0.41	0.95
実施例 11	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-3	0.1	0.66	1.21
実施例 12	a-2	169.5	7.3	9.3	100	b-3	0.2	0.31	0.78
実施例 13	a-3	165.3	12.4	10.5	100	b-1	0.2	0.97	2.52
比較例 1	a-1	164.5	7.1	8.5	100	—	—	3.5	13.2
比較例 2	a-2	169.5	7.3	9.3	100	—	—	4.2	20.3
比較例 3	a-4	164.5	7.5	30	100	b-1	0.2	5.1	14.6

## 【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明は上述のとおり、成形品から放出されるホルムアルデヒド量を著しく低減し、また成形温度依存性の影響が非常に少ないポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供するものである。本発明のポリアセタール樹脂組成物及びその成形品は、その優れた低ホルムアルデヒド放出特性が要求される部品、例えばVOC（揮発性有機化合物）低減規制が進んでいる環境下で使用される成形部品（自動車材料部品、住宅関連材料部品、家電OA関連材料部品等）としての用途で利用でき、これによりその優れた性能、効果を発揮できる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】成形品からのホルムアルデヒドの放出を著しく低減し、また成形温度依存性の影響が非常に少ないポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供する。

【解決手段】(A)窒素気流下、230℃、30分間で加熱した時、加熱時間10分から30分の間のホルムアルデヒド発生速度が、0.5～15ppm/minであるポリアセタール樹脂100質量部に対して、(B)ヒドラジド化合物を0.01～5質量部配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 1 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**